特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

' !	受理官庁記入欄	
)-1	国際出願番号	
)-2	国際出願日	
)–3	(受付印)	
0-4	様式-PCT/RO/101 この特許協力条約に基づく国際出願願書	
0-4-1	は、 右記によって作成された。	PCT-SAFE [EASY mode] Version 3.50 (Build 0002.158)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約	
	に従って処理されることを請求する。 出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (RO/JP)
0-6	出願人又は代理人の書類記号	PCT0301052S
0-7		発光素子および発光素子の製造方法
1	発明の名称	光元系了のより元元末10人
II II-1	出願人 この欄に記載した者は	出願人である (applicant only)
11-2	右の指定国についての出願人である。	米国を除く全ての指定国 (all designated States except US)
II-4ja	名称	信越半導体株式会社
II-4en	Namė:	SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.
11-5ja	あて名	1000005 日本国
II-5en	Address:	日本国 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号 4-2, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 1000005 Japan
11-6	 国籍(国名)	日本国 JP
II-7	住所(国名)	日本国 JP
11-8	電話番号	03-3214-1831
11-9	ファクシミリ番号	03-3215-9040
11-11	出願人登録番号	000190149

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

-1 	の他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である(applicant and inventor)
١.	の欄に記載した者は	に関うない。 で国のみ(US only)
1	i	5崎 順也
-1-4ja 氏		SHIZAKI, Jun-ya
		790196
1-1-5ja あ		
	1.20	医食用实由市機部二十日13番1万 危险工事代析人
		# A A A A A A A A A A A A A A A A A A A
I∸1-5en A	Address:	Senter, 13-1, Isobe 2-chome, Annaka-shi, Gunma
1	3	3790196
1		Japan
11-1-6		日本国 JP
		日本国 JP
IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のあて名	LETH L (agent)
	へ座へ入は大温される。 下記の者は国際機関において右記のごとく 出願人のために行動する。	
[V−1−1ja	氏名(姓名)	菅原 正倫
		SUGAWARA, Seirin
IV-1-2ja	あて名	4600008 日本国
		愛知県名古屋市中区宋二」日9番30万 不出日と7
		Larrannina a ACCOCIATEC Cakae Yamakichi Diuku
IV-1-2en	Address:	SUGAWARA & ASSUCTATES, Sakac Tambarton, Aichi 9-30, Sakae 2-chome, Naka-ku, Nagoya-shi, Aichi
		4600008
		Japan
IV-1-3	電話番号	052-212-1301
IV-1-4	ファクシミリ番号	052-212-1302 100095751
IV-1-6	代理人登録番号	100095751
V V-1	国の指定この願書を用いてされた国際出願は、規則	
V-1	4.9(a)に基づき、国際田殿の時点では不ら	5
	れる全てのPCT締約国を指定し、気持ちがあらゆる種類の保護を求め、及び該当する場合には広域と国内特許の両方を求める	
VI-1 VI-1-1	先の国内出願に基づく優先権主張 出願日	2003年 03月 27日 (27.03.2003)
VI-1-1 VI-1-2		2003-087395
VI-1-2 VI-1-3		日本国 JP
VI-2	優先権証明書送付の請求	
V1 4	・ ニュルの山崎のうち 右野の番号のもの	? VI-1
	については、出題管領の認証情でという。	
1/11 1	に対して請求している。 特定された国際調査機関(ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)
VII-1	TO ACCA VICEDINATION OF THE PROPERTY OF THE PR	Pro-1 - Pro-

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

		申立て数	
VIII	申立て	中立(数	
VIII-1	発明者の特定に関する申立て		
VIII-2	出願し及び特許を与えられる国際出願日に おける出願人の資格に関する申立て	_	
VIII-3	先の出願の優先権を主張する国際出願日 における出願人の資格に関する申立て	-	
VIII-4	発明者である旨の申立て(米国を指定国と する場合)		
VIII-5	不利にならない開示又は新規性喪失の例 外に関する申立て	_	添付された電子データ
IX	照合欄	用紙の枚数	
IX-1	願書(申立てを含む)	4	
IX-2	明細書	20	<u></u>
1X-3	請求の範囲	2	
IX-4	要約	1	
IX-5	図面	5	
IX-7	合計	32	
	添付書類	添付	添付された電子データ
IX-8	手数料計算用紙	1	· <u>-</u>
IX-9	個別の委任状の原本	/	_
IX-17	PCT-SAFE 電子出願	-	/
IX-18	その他:	納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面	
IX-19	要約書とともに提示する図の番号	1	
IX-20	国際出願の使用言語名	日本語	
X-1	出願人、代理人又は代表者の記名押印		
X-1-1	氏名(姓名)	菅原 正倫	
X-1-2 X-1-3	署名者の氏名 権限		

受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受 理の日	
10-2	図面	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類を補完する 書類又は図面であってその後期間内に提出されたものの実際の受理の日(訂正日)	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補 宗の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関 に調査用写しを送付していない	·

PCT0301052S

特許協力条約に基づく国際出願願書

4/4

原本(出願用)

国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	

1

明細書

発光素子および発光素子の製造方法

5 技術分野

本発明は、半導体を用いた発光素子、特に青色光あるいは紫外線の発光に適した発光素子およびその製造方法に関する。

背景技術

25

10 青色光領域の短波長発光を行なう高輝度発光素子が永らく要望されていたが、最近になってA1GaInN系材料を用いることにより、このような発光素子が実現している。また、赤色ないし緑色の高輝度発光素子と組み合わせることにより、フルカラー発光装置や表示装置などへの応用を図ることも急速に進みつつある。しかしながら、A1GaInN系材料は比較的希少な金属であるGaとInとが主成分となるため、コストアップが避けがたい。また、成長温度が700~1000℃と高く、製造時に相当のエネルギーが消費されるのも大きな問題の一つである。これはコスト低減の観点においてはもちろん、省エネルギーや地球温暖化抑制に関する議論が喧しい昨今では、時流に逆行するという意味においても望ましくない。そこで、特開2001-44500号公報には、サファイア基板上に、より安価なMgZnO系化合物半導体層をヘテロエピタキシャル成長させた発光素子が提案されている。

しかしながら、MgZnO系酸化物を、減圧雰囲気下にてMOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) 法などの気相成長法で成長しようとすると、余 剰電子を生ずる酸素欠損が形成されやすいため、発光素子を構成する上で不可欠な p型あるいは真性半導体型 (以下、「intrinsic」の頭文字を使用して、「i型」

ともいう) MgZnO系酸化物層の形成が容易でない問題がある。

また、従来の発光素子は、光取出面側にp型クラッド層を位置させた構造のものが多く使用されている。この場合、p型クラッド層側に配置される金属電極は、光取出しをなるべく妨げないように、光取出面の一部領域のみを覆う形で形成される。そして、発光駆動電流の面内分布が電極近傍の領域に偏らないよう、p型ドーパントを高濃度ドープすることにより面内導電率を高めた電流拡散層をp型クラッド層上に成長し、その電流拡散層上に金属電極を形成することが行なわれている。

しかし、ZnO系化合物半導体を用いた発光素子の場合、前記した酸素欠損の影響により、クラッド層レベルの導電率のp型半導体の作製ですら容易でないから、

10 p型ドーパント濃度を高めた電流拡散用の高導電率のMgZnO系化合物半導体の作製は一層困難を極めるものとなり、発光素子の品質や性能、製品歩留まり及び製造効率のあらゆる側面において不利となることが予想される。

本発明の課題は、 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物からなる発光層部と、その光取出面側に配置された高導電率のMgZnO系化合物半導体層とを有する、光取出効率に優れた $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物系の発光素子を提供することにある。

発明の開示

15

上記の課題を解決するために、本発明の発光素子は、

各々 $Mg_aZn_{1-a}O$ (ただし、 $0 \le a \le 1$)型酸化物により構成されるp型クラッド層、活性層及びn型クラッド層がこの順序で積層されたダブルヘテロ構造により発光層部が形成され、n型クラッド層側が光取出面として使用されるとともに、該n型クラッド層の光取出面側の主表面に、 $Mg_aZn_{1-a}O$ (ただし、 $0 \le a \le 1$)型酸化物により構成され、かつn型クラッド層よりもn型ドーパントの添加量が多いn型低抵抗層が設けられてなることを特徴とする。

25 光取出面側にp型クラッド層を位置させた発光素子構造では、その上に形成する

電流拡散用の低抵抗層も、当然 p型のものとして形成しなければならない。しかし、 M g $_a$ Z n $_{1-a}$ O型酸化物は成長時に酸素欠損を生じやすいために p型の半導体を 得るには相当の技術的工夫が必要であり、特に高導電率の p型半導体を得ることは 非常に困難である。 p型M g $_a$ Z n $_{1-a}$ O型酸化物を得るためには、具体的には、

5

10

15

20

該酸化物中の電子濃度を低減することが必要である。電子濃度を低減するひとつの考え方としては、電子を正孔で補償する考え方がある。これは、正孔を発生するLi等のp型ドーパント(pクセプタ)をmg。p2 m0 m0 m0 をm0 m0 をm0 をm

ずる。しかし、このような p型ドーパントの大量添加は、MgZnO結晶中に p型ドーパントを主体とした粗大な異相結晶を形成することにつながり、良好な品質の p型 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物が結局のところ得られなくなってしまうのである。

そこで、本発明の発光素子においては、n型クラッド層側を光取出面として使用し、該n型クラッド層の光取出面側の主表面に、MgZnO型酸化物よりなるn型低抵抗層を設けるようにした。n型のMgZnO型酸化物は、p型の場合は好ましくなかった酸素欠損を、n型キャリア発生源としてむしろ有効活用できるので、はるかに製造が容易である。従って、電流拡散用の低抵抗層を製造する場合も、p型キャリアの補償がほとんど不要であるため、n型ドーパントの添加量を比較的少なく留めつつ、電流拡散用に適した抵抗率の十分低いn型酸化物を容易にかつ高品質に得ることができる。

この場合、n型低抵抗層の主表面の一部を覆う形で金属製のボンディングパッド を設けることができる。本発明の採用により電流拡散用の低抵抗層を高品質にて形

成できるので、ボンディングパッドから供給される発光駆動電流を、該n型低抵抗層面内にて均一に拡散させることができる。その結果、光取出面直下にて発光層部を均一かつ効率的に発光させることができ、ひいては高輝度のMgZnO型酸化物系の発光素子を得ることができる。

十分な電流拡散効果を得るには、n型低抵抗層のシート抵抗は概ね、 1×10^{16} Ω/cm^2 以下になっていることが望ましい。該シート抵抗は、n型低抵抗層を厚くすれば低減できるが、製造能率の低下につながるので、該厚さは例えば 0.1μ m以上 10μ m以下に設定することが望ましい。

そして、n型低抵抗層の有効n型キャリア濃度は1×10¹⁷/cm³以上1×10²⁰/cm³以下であることが望ましい。有効n型キャリア濃度が1×10¹⁷/cm³未満では十分なシート抵抗低減が望めず、1×10²⁰/cm³を超えると、n型ドーパントの過剰添加に由来する異相生成が顕著となり、光吸収などによる発光輝度低下につながるので望ましくない。また、同様の理由により、n型低抵抗層のn型ドーパント濃度は1×10¹⁷/cm³以上1×10²⁰/cm³以下であることが望ましい。なお、n型低抵抗層のn型ドーパントは、B、A1、Ga及びInの1種又は2種以上を使用できる。n型低抵抗層は、例えばMOVPE法により、成長段階にてn型ドーパントを含有したMg。Zn_{1-a}O型酸化物層として成長することができる。他方、n型低抵抗層は、最終的なn型ドーパント濃度よりも低いn型ドーパント濃度を有するMg。Zn_{1-a}O型酸化物層の形で気相成長後、該層の主表面からn型ドーパントを追加拡散して形成することも可能である。

なお、n型クラッド層は、n型ドーパントを積極添加してもよいし、結晶中の酸素欠損により必要な導電率を確保できる場合は、n型ドーパントの積極添加を行な わない構成も可能である。

また、活性層とp型クラッド層については、良質な真性あるいはp型半導体を得 25 るために、種々の構造上の工夫を講ずることができる。例えば、活性層あるいはp

型クラッド層となるMg Zn O層中に、Mg $_a$ Zn $_{1-a}$ O型酸化物とは異種であって $_p$ 型導電性を示す $_p$ 型酸化物層を介挿する構成を採用することができる。この構成によれば、電子を吸収・補償する機能を、Mg Zn O層中に局所的に存在する $_p$ 型酸化物層が担うことになるので、大量の $_p$ 型ドーパントを添加する必要がなくな $_p$ 、良好な品質の $_p$ 型もしくは $_i$ 型のMg $_a$ Zn $_{1-a}$ O型酸化物を得ることができ、ひいては高発光効率の紫外線もしくは青色発光型発光素子の実現に寄与する。 $_p$ 型酸化物層の形成層数は特に限定されるものではないが、高発光効率を期待するためには、電子補償効果がMg Zn O層中で一様に生じるようになっていることが当然望ましい。そのためには、複数の $_p$ 型酸化物層を、Mg Zn O層の厚さ方向に分散形成すること、例えば周期的に形成することが望ましい。 $_p$ 型酸化物層としては、例えばCu O、N $_i$ O及びL $_i$ Oのいずれかを主体とするものが使用できる。なお、Cu Oを使用する場合は、Cu の一部が Ga 等の $_i$ II I 族元素又は $_i$ 下突の $_i$ I I 族元素で置き換えられていてもよい。

10

25

また、p型クラッド層中には、p型ドーパント濃度が当該p型クラッド層の平均 濃度よりも高い高濃度ドープ層を、前記p型クラッド層の1分子層以下の領域幅を 有するもの(いわゆる-6 ドーピング層)として形成することができる。p型クラッド層において、p型ドーパントの高濃度ドープ層を、該p型クラッド層の1分子層以下の領域幅を有するものとして形成することにより、p型ドーパントがいわば層厚方向に局在化する。この、p型ドーパントの局在化層である高濃度ドープ層が、電子を吸収・補償する機能を担うことになるので、大量のp型ドーパントを添加する必要がなくなり、良好な品質のp型クラッド層を得ることができる。また、該高濃度ドープ層は、p型ドーパントの集合体である粗大な異相結晶を形成するのではなく、p型クラッド層の1分子層以下の領域幅を有するものとして形成されていることから、キャリアの散乱要因となる非整合の異相界面や転位等が形成されにくい

本発明の発光素子において、Mg Z n 1-2 O型酸化物は気相成長法により形成

することができる。例えばスパッタ法やMBE法の採用も可能であるが、MOVPE法を用いた場合、以下に示す利点がある。MOVPE法では、成長中の酸素分圧を自由に変化させることができるため、雰囲気圧力をある程度上昇させることで酸素離脱ひいては酸素欠損の発生を効果的に抑制できる。その結果、発光素子には不可欠のp型M g_a Z n_{1-a} O層、特に、酸素欠損濃度を1O個/cm 3 以下としたp型M g_a Z n_{1-a} O層を実現できるようになる。酸素欠損濃度は低ければ低いほどよい(つまり、0個/ccm 3 となることを妨げない)。

5

25

MOVPE法によるp型クラッド層あるいは活性層の成長は、 $1 \, {
m Torr} \, (1.3 \times 10^2 \, {
m Pa})$ 以上の圧力を有した雰囲気中で行なうことにより、成膜中の酸素 欠損発生をより効果的に抑制でき、良好な特性のp型クラッド層あるいは活性層を 得ることができる。この場合、より望ましくは、酸素分圧(${
m O}_2$ 以外の酸素含有分 子も、含有される酸素を ${
m O}_2$ に換算して組み入れるものとする)が $1 \, {
m Torr} \, (1.3 \times 10^2 \, {
m Pa})$ 以上とするのがよい。

他方、MBE法を用いた場合、超高真空(~10⁻¹⁰Torr)中でp型クラッ ド層あるいは活性層の成長が行なわれるために、上記MOVPE法に比べて酸素欠 損発生を抑制できないが、原子層オーダーでの層制御ができるという利点を有する。 その結果、p型クラッド層あるいは活性層の結晶性を高めることが可能であり、 さらに、MBE法を用いることで、上記した本発明におけるp型クラッド層中に介層 されるp型酸化物層または/および高濃度ドープ層の層制御を高精度にて行なうこ とができ、より品質の高いp型クラッド層の形成が可能となる。

また、本発明の発光素子の製造方法は、上記本発明の発光素子を製造するために、 $6 \times M g_a Z n_{1-a} O$ (ただし、 $0 \le a \le 1$)型酸化物により構成される p型クラッド層、活性層及びn型クラッド層をこの順序で気相成長することにより、ダブルヘテロ構造を有する発光層部を形成する際に、p型クラッド層を形成後、酸化性ガス雰囲気中にてアニール処理し、その後活性層及びn型クラッド層を気相成長する

ことを特徴とする。p型クラッド層を酸化性ガス雰囲気中にてアニール処理してか ら、活性層以降の層成長を行なうようにすることで、p型クラッド層への酸素欠損 形成がより効果的に抑制され、また、結晶性も改善されるので、より高品質のp型 クラッド層が得られるようになる。

5

図面の簡単な説明

図1は、本発明の発光素子の具体例を積層構造にて示す模式図。

図2は、図1の発光素子の製造工程説明図。

図3は、図1の発光素子の、p型クラッド層の構造を示す模式図。

図4は、図3のp型クラッド層をMOVPE法により形成する場合の、ガス供給 10 シーケンスの一例を示す模式図。

図 5 は、p型ドーパントを δ ドーピングした $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物層の構造 を示す模式図。

図6は、図5のMg_aZn_{1-a}O型酸化物層をMOVPE法により形成する場合 の、ガス供給シーケンスの一例を示す模式図。 15

図7は、δ ドーピング層とp型酸化物層とを二重周期にて形成したp型クラッ ド層の構造を示す模式図。

図8は、活性層にp型酸化物層を周期的に形成した例を示す模式図。

発明を実施するための最良の形態 20

本発明を実施するための最良の形態を、添付の図面を用いて説明する。

図1は、本発明の一実施形態である発光素子1の要部を、積層構造にて模式的に 示すものであり、 n型クラッド層 3 2、活性層 3 3 及び p型クラッド層 3 4 がこの 順序にて積層された発光層部24を有している。そして、各層32~34はいずれ

もMg_aZn_{1-a}O型酸化物層(0≤a≤1:以下、MgZnOとも記す:ただし、 25

混晶比 a の範囲からも明らかなように、Mg Zn Oと記していても、これはMg O 及び Zn Oの各単体酸化物の概念を含むものである)として形成されている。

発光素子 1 は、発光層部 2 4 の n型クラッド層 3 2 側が光取出面として使用され、 該 n型クラッド層 3 2 の光取出面側の主表面に、 Mg a Z n $_{1-a}$ O(ただし、 0 \le a \le 1)型酸化物により構成され、かつ n型クラッド層よりも n型ドーパントの添加量が多い n型低抵抗層 3 5 が設けられている。該 n型低抵抗層 3 5 の主表面の略中央に、該主表面の一部を覆う形で A u 等の金属よりなるボンディングパッド 9 が配置されている。また、このボンディングパッド 9 には、通電用の電極ワイヤ 4 7 が接合されている。

10 他方、発光層部24の裏面側(p型クラッド層34側)は、Ag (Auあるいは Alであってもよい)等の金属よりなる反射金属層22にて覆われ、該反射金属層22を介して、導電性基板であるSi基板7が貼り合わされている。さらに、Si基板7の裏面は、Au等の金属よりなる裏面電極15により覆われている。

Mg Zn Oはウルツ鉱型構造を有し、酸素原子層と金属原子(Znイオンまたは 15 Mgイオン)層とが c 軸方向に交互に積層される形となっている。各層 3 4, 3 3, 3 2, 3 5 は、いずれも c 軸方向に成長されたものである。Mg Zn Oの結晶にて 酸素イオンが欠落すると酸素欠損となり、n型キャリアである電子を生ずる。酸素 欠損は、n型クラッド層 3 2 においては、適量であれば害にならず、むしろ電子源 として積極活用できる。他方、p型クラッド層 3 4 や活性層 3 3 は、酸素欠損が多く形成されすぎると、n型キャリアが増加してp型導電性あるいは真性半導体特性 を示さなくなるので、酸素欠損の発生抑制を図ることが重要である。

n型クラッド層32は、活性層33における発光再結合が最適化されるよう、n型キャリア濃度が例えば $1\times10^{17}/cm^3$ 以上 $1\times10^{20}cm^3$ 以下の範囲で調整される。n型ドーパントとしては、B、Al、Ga及びInの1種又は2種以上を添加できるが、n型キャリア(電子)源となる酸素欠損を積極形成してドーパン

トを非添加とすることもできる。

5

15

20

25

÷. [

また、n型低抵抗層 3 5 は電流拡散層として機能し、n型ドーパントとして、B、A1、Ga及びInの1種又は2種以上、本実施形態ではA1が積極添加されている。n型低抵抗層 3 5 の厚さは 0. 1μ m以上 $1 0 \mu$ m以下であり、十分な電流拡散効果を得るため、そのシート抵抗は $1 \times 10^{16} \Omega / \mathrm{cm}^2$ 以下に調整される。また、有効 n型キャリア濃度は $1 \times 10^{17} / \mathrm{cm}^3$ 以上 $5 \times 10^{19} / \mathrm{cm}^3$ 以下であり、積極添加される n型ドーパントの濃度は $1 \times 10^{17} / \mathrm{cm}^3$ 以上 $5 \times 10^{19} / \mathrm{cm}^3$ 以上 $5 \times 10^{19} / \mathrm{cm}^3$ 以下である。

他方、p型クラッド層 34には、p型ドーパントとして、例えばN、Ga、A1、In、Lio一種又は2種以上が微量含有されている。p型キャリア濃度は 1×1 0 16 / cm^3 以上 8×10^{18} / cm^3 以下、例えば 10^{17} / $cm^3\sim 10^{18}$ / cm^3 の範囲で調整される。

活性層 3 3 は、要求される発光波長に応じて適宜のバンドギャップを有するものが使用される。例えば、可視光発光に使用するものは、波長 4 0 0 n m \sim 5 7 0 n mにて発光可能なバンドギャップエネルギーE g(3. 1 0 e V \sim 2. 1 8 e V 程度)を有するものを選択する。これは、紫から緑色までをカバーする発光波長帯であるが、特に青色発光に使用する場合は、波長 4 5 0 n m \sim 5 0 0 n mにて発光可能なバンドギャップエネルギーE g(2. 7 6 e V \sim 2. 4 8 e V 程度)を有するものを選択する。また、紫外線発光に使用するものは、波長 2 8 0 n m \sim 4 0 0 n mにて発光可能なバンドギャップエネルギーE g(4. 4 3 e V \sim 3. 1 0 e V 程度)を有するものを選択する。

程度、半導体レーザー光源では0.25eV~0.5eV程度とするのがよい。こ の値は、p型Mg_xZn_{1-x}O層34、Mg_yZn_{1-y}O活性層33及びn型Mg_z $Z_{n_{1-z}}O$ 層32の各混晶比x、y、zの数値の選択により決定できる。

本実施形態においては、図3に示すように、p型クラッド層34中に、Mg。Z n_{1-a}O型酸化物とは異種の酸化物、例えばCuO、NiOあるいはLiOからな る p 型酸化物層 3 4 b が介挿されている。そして該 p 型酸化物層 3 4 b に対し、 p 型にドーピングされた $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物層 34aが交互に積層されている。 このような構造を採用することにより、p型クラッド層34中にバックグラウンド キャリアとして存在する電子が、p型酸化物層34bに吸収・補償されるので、M g a Z n 1-a O型酸化物層 3 4 a 中の p 型ドーパント濃度を下げても良好な p 型導 電特性が得られる。その結果、p型ドーパントが集合した異相領域が形成されにく くなり、良好な品質のp型もしくはi型のMgZnO酸化物層を得ることができる。

10

25

p型酸化物層34bの層厚は、量子効果が発揮できる程度の膜厚に薄くしておき、 トンネル効果を利用して発光層として機能しないように調整する。他方、該p型酸 化物層34bと接するMg。Zn_{1-a}O型酸化物層34aは一種の障壁層に相当す るものであり、バルク結晶としての性質が求められるため、逆にトンネル効果の影 響が顕著とならないように、その層厚を15nm以上に調整することが望ましい。

上記p型酸化物は、MgZnOと結晶構造も格子定数も相違する。他方、p型酸 化物層34bはp型クラッド層34中にてMg_aZn_{1−a}O型酸化物層34aと格 20 子整合した形で形成されていないと、転位等の発生によりキャリアが散乱を受け、 発光効率の低下を招くことにつながる。この場合、p型酸化物層34bの層厚が過 剰になると格子緩和して、該p型酸化物層34bと接するMg a Zn 1-a O型酸化 物層34aとの間に格子不整合が生じ、以降の成長層に貫通転位が形成される不具 合が生ずる。これを避けるためには、p型酸化物層34bを形成する際に格子緩和 しない程度の膜厚(臨界膜厚)で形成する必要があり、具体的には20nm以下の 層厚にて形成することが好ましい。例えば、p型酸化物層 34bをCuOあるいは NiOにて構成する場合は、MgZnOと格子整合するための臨界膜厚が $3\sim 5$ 分 子層程度なので、p型酸化物層 34bを臨界膜厚以下となるように、1分子層以上 $3\sim 5$ 分子層以下の範囲とし、これと接するMgZnO層 34a0層厚を 20nm 以下、例えば 15n m程度の層厚で形成することが望ましい。

5

10

25

上記のような p 型酸化物層 3.4 b の形成層数は特に限定されるものではないが、高発光効率を期待するためには、電子補償効果が対象M g Z n O層中で一様に生じるようになっていることが当然望ましい。そのためには、図 3 に示すように、2 層以上、すなわち複数の p 型酸化物層 3.4 b を p 型クラッド層 3.4 の厚さ方向に分散して形成すること、例えば周期的に形成することが望ましい。 p 型酸化物層 3.4 b をこのように複数層形成する場合、各 p 型酸化物層 3.4 b と、それらと交互に積層される各M g $_a$ Z n $_{1-a}$ O 型酸化物層 3.4 a の層厚を前記した範囲に調整することが望ましい。

図1の発光素子1は、ボンディングパッド9側が負、裏面電極15側が正となる 極性で電圧印加することにより発光する。発光駆動電流はn型低抵抗層35内を面内拡散して発光層部24に供給される。活性層33で生じた発光光束は、ボンディングパッド9の周囲領域を光取出領域として取り出される。他方、活性層33の裏面側に向かう発光光束は、金属反射層22で反射されて光取出面側の発光光束に重畳されて取り出される。なお、n型低抵抗層35は活性層33よりもバンドギャップエネルギーが大きく設定され、発光光束に対してほぼ透明である。

以下、上記発光素子の製造工程の一例を説明する。まず、図2の工程1に示すように、サファイア基板10上にZnOからなるバッファ層11をエピタキシャル成長させる。次いで、n型低抵抗層35、n型クラッド層32、活性層33及びp型クラッド層34をこの順序にてエピタキシャル成長させる。これら各層のエピタキシャル成長は、前述のMOVPE法もしくはMBE法にて成長させることができる。

以下、MOVPE法の場合について説明を行なう。

MOVPE法により、バッファ層11、n型低抵抗層35、n型クラッド層32、活性層33及びp型クラッド層34を同一の反応容器内にて連続的に成長できる。なお、反応容器内の温度は、層形成のための化学反応を促進するため、加熱源(本実施形態では赤外線ランプ)により調整される。各層の主原料としては次のようなものを用いることができる。

- ・酸素源ガス:酸素ガスを用いることもできるが、酸化性化合物ガスの形で供給することが、後述する有機金属との過度の反応を抑制する観点において望ましい。具体的には、 N_2O 、NO、 NO_2 、CO、 H_2O など。本実施形態では、 N_2O (亜酸化窒素)を用いている。
- ・Zn源ガス:ジメチル亜鉛(DMZn)、ジエチル亜鉛(DEZn)など。
- ·Mg源ガス:ビスシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp₂Mg) など。
- ・Cu源ガス:ヘキサフロロアセチルアセトナート銅など。
- ・Ni源ガス:シクロペンタジエニルニッケル、メチルシクロペンタジエニルニッ 15 ケルなど。
 - ・Li源ガス: ノルマルブチルリチウムなど。なお、Cu源ガス、Ni源ガス及びLi源ガスは、p型酸化物原料ガスである。また、p型ドーパントガスとしては次のようなものを用いることもできる。
 - ·Li源ガス:ノルマルブチルリチウムなど。
- 20 ・Si源ガス:モノシランなどのシリコン水素化物など。
 - · C源ガス:炭化水素(例えばCを1つ以上含むアルキルなど)。
 - ・Se源ガス:セレン化水素など。

10

また、A1、Ga及びIn等のIII族元素の1種又は2種以上は、V族元素であるNとの共添加により良好なp型ドーパントとして機能させることができる。ド ーパントガスとしては以下のようなものを使用できる。

- ・A1源ガス:トリメチルアルミニウム (TMA1)、トリエチルアルミニウム (TEA1) など。
- ・Ga源ガス:トリメチルガリウム(TMGa)、トリエチルガリウム(TEGa)など。
- 5 ・In源ガス:トリメチルインジウム (TMIn)、トリエチルインジウム (TEIn) など。

10

15

20

p型ドーパントとして金属元素(Ga)とともに窒素(N)が使用される場合、p型クラッド層の気相成長を行なう際に、N源となる気体を、Ga源となる有機金属ガスとともに供給するようにする。例えば、本実施形態では、酸素成分源として使用する N_2 OがN源としても機能する形となる。また、モノメチルヒドラジン等の有機金属をN源として使用しても良い。

他方、n型クラッド層32は、成長時の酸素分圧を下げて酸素欠損を積極形成することによりn型導電性を得るようにしてもよいし、B、A1、Ga及びIn等のIII族元素を、<math>n型ドーパントとして単独添加することによりn型導電性を得るようにしてもよい。ドーパントガスとしては、A1、Ga及びInについては、<math>p型ドーパントの項で説明したものが同様に使用できる。また、Bに関しては、Mえばジボラン (B_2H_6) を用いることができる。

上記の各原料ガスをキャリアガス(例えば窒素ガス)により適度に希釈し、反応容器内に供給する。なお、各層の混晶比の違いにより、層毎にMg源及びZn源となる有機金属ガスMOの流量比をマスフローコントローラ(MFC)等により制御する。また、酸素源ガスである N_2O 及びドーパント源ガスの流量もマスフローコントローラ(MFC)により制御する。

バッファ層11の成長は、例えば以下のようにして行なう。まず、層を成長させる基板10は、結晶主軸がa軸のサファイア(つまりアルミナ単結晶)基板であり、 25 酸素原子面側の主表面が層成長面として使用される。層成長に先立って、基板10 を酸化性ガス雰囲気下にて十分にアニール処理する。酸化性ガスは、 O_2 、CO、 N_2O のいずれかから選択できるが、後述する層成長時の酸素源ガスと共用するため、本実施形態では N_2O を使用している。アニール処理温度は、MOVPEの反応容器内にて行なう場合は、750 C以上(ただし、基板の融点よりも低温)にて30分以上の保持時間で行なうことが望ましい。ただし、湿式洗浄等により基板表面の清浄化が十分可能である場合には、アニール処理時間をこれよりも短縮して差し支えない。

5

25

上記アニール処理が終了すれば、酸化性ガス雰囲気を保持した状態にて基板温度を、欠損等の発生を抑制するために250~350℃(本実施形態では350℃)

10 に設定される第一温度に低下させる。そして、温度が設定値に安定すれば酸化性ガスの供給を止め、窒素ガスで反応容器内を置換して酸化性ガスを十分にパージアウトする。パージ時間は、反応容器の形状や容積によっても異なるが、5秒以上確保することが有効である。

次いで、有機金属ガスMOを反応容器内に供給し、例えば図2のバッファ層11

15 の一部をなす最初の金属原子層をALE法(Atomic Layer Epitaxy法)により単原子金属層として形成する。ALE法では自己停止機能により金属原子層の成長は1原子層分で飽和し、有機金属ガスMOの供給を継続しても、それ以上の金属原子層の成長は起こらない。その後、有機金属ガスMOの供給を停止し、窒素ガスで反応容器内を置換して有機金属ガスMOを十分にパージアウトした後、酸素源ガス

20 (酸化性ガス雰囲気でもある)としてN2Oを導入し、ALE法により酸素原子層を1原子層分形成する。これにより、基板10上にはMgZnO層が1分子層分だけ形成されたことになる。

その後、酸化性ガス雰囲気を保持したまま、反応容器内の温度を400~80 0℃に設定される第二温度(本実施形態では750℃)に昇温し、さらに有機金属 ガス(金属源ガス)を連続的に流すことで、バッファ層の残余の部分を通常のMO VPE法により成長させる。なお、より結晶性及び平坦性の高いバッファ層を得る 観点から、最初の複数分子層をALE法により成長させてもよい。

バッファ層11の形成が終了すれば、n型低抵抗層35、n型クラッド層32、 活性層33及びp型クラッド層34をこの順序にてMOVPE法により形成する。

5

10

15

20

25

他方、n型クラッド層32は、n型低抵抗層35よりも高抵抗率のものとして形成され、n型ドーパントガスを流さないか、又は流す場合でも、その流量はn型低抵抗層35成長時よりも低く設定される。

p型酸化物層34bを間欠成長させる際には、Mg_aZn_{1-a}O型酸化物層34 aの成長を継続しながらp型酸化物層34bの成長も同時進行させるようにするこ とができる。この場合、図4において示すように、MgZnO金属源ガスの供給は、小流量期間においてもゼロではない一定流量値NSO'となるように流量制御する。この場合、<math>p型酸化物層 34bは、p型酸化物とMgZnOとが混在した領域となる。

他方、MgaZn_{1-a}O型酸化物層34aの成長を停止させた状態で、p型酸化物層34bを成長させるようにすることもできる。これは、図4においては、小流量期間においてMgZnO金属源ガスの流量NSOをゼロとすることを意味する。
MgaZn_{1-a}O型酸化物層34aの成長を停止させた状態で、p型酸化物層34bの成長を行なうことで、その停止期間が一種の熱処理期間として作用する結果、
 結晶性が改善されてより欠陥の少ないp型クラッド層34の成長が可能となる。また、MgZnO金属源ガスの供給を遮断し、酸素源ガスの供給のみを一定時間継続した後、p型酸化物金属源ガスの供給に切り替えるようにすると、酸素欠損等の欠陥発生をより効果的に防止することができる。

20 他方、図5に示すように、p型ドーパント濃度がp型クラッド層34(あるいは Mg_zZn_{1-z} O型酸化物層34a)の平均濃度よりも高い高濃度ドーピング層 (以下、 δ ドーピング層という)34cを、 Mg_zZn_{1-z} O型酸化物層34aの 1分子層以下の領域幅を有するものとして、形成することもできる。このようにすると、バックグラウンド電子濃度を低減する効果が一層顕著なものとなり、p型クラッド層34全体の平均p型ドーパント濃度を低減することができるので、発光効

率をさらに改善できる。 δ ドーピング層 3.4 c は、M g $_a$ Z n $_{1-a}$ O 型酸化物層 34 a 中において2層以上周期的に形成することで、電子補償効果を一層高めること ができる。

δドーピング層34cにおけるp型ドーパントの供給量は、p型ドーパントガ ス分子による被覆率が、1/20以上1/4分子層以下となるように調整すること が望ましい。1/20分子層未満ではバックグラウンドの電子濃度低減効果が不十 分となる。また、1/4分子層を超えるとp型ドーパントの添加量が過剰となりや すくなり、発光効率の低下等につながる。また、δ ドーピング層 3 4 c の形成間 隔は、MgZnO層34aの分子層換算にて10~500分子層の範囲にすること が望ましい。10分子層未満では、p型ドーパントの添加量が過剰となりやすくな 10 り、発光効率の低下等につながる。他方、500分子層を超えると、バックグラウ ンドの電子濃度低減効果あるいはp型導電性の付与が不十分となる場合がある。

5

15

20

上記 δ ドーピング層 3.4 c は、M g $_a$ Z n $_{1-a}$ O 型酸化物の原料ガス(金属源ガ ス+酸素源ガス) に対する p 型ドーパントガスの供給濃度比を一時的に増加させる ことにより形成できる。複数の δ ドーピング層 3.4c を層厚方向に分散して形成 する場合は、p型ドーパントガスの供給濃度比を間欠的に増加させることにより形 成可能である。図6は、そのガス供給シーケンスの一例を示すものであり、MgZ n O金属源ガスの流量を、NS1 となる大流量期間と、該NS1 より小さいNS0 とな る小流量期間とが交替するように切り替え、また、酸素源ガスの流量を、NX1 と なる大流量期間と、該NX1より小さいNX0となる小流量期間とが交替するように 切り替える一方、p型ドーパントガスは、MgZnO原料ガスの大流量期間に対応 する小流量期間(流量: NDO)と、同じく小流量期間に対応する大流量期間(流 量: ND1) とが交替するように切り替える。

そして、δ ドーピング層 3 4 c の形成によるバックグラウンド電子濃度低減効 果は、δドーピング層34cにおけるp型ドーパント濃度の変化プロファイルが 25

急峻であるほど顕著となる。このようなプロファイルを得るには、 δ ドーピング層 34c を形成する際に、 $Mg_z Zn_{1-z}$ O原料ガスの供給を停止することが有効である。具体的には、図 δ において、NS0 とNX0 とをともにゼロにすることを意味する。また、 δ ドーピング層 34c の非形成時には、p型ドーパントガスの流量ND0 をゼロにすることが、より急峻な濃度変化プロファイルを形成する上で望ましい。さらに、 $Mg_z Zn_{1-z}$ O型酸化物層 34a 中に δ ドーピング層 34c を形成する際には、p型ドーパントガスの供給直前に、MOVPE 法による $Mg_z Zn_{1-z}$ O型酸化物層 34a 中に δ ドーピング層 34c を形成する際には、p型ドーパントガスの供給直前に、MOVPE 法による $Mg_z Zn_{1-z}$ O型酸化物層 34a の成長モードを、バッファ層 11c の形成時と同様の 11c をモードに切り替えることも有効である。すなわち、p型ドーパントガスの供給直前における11c がにおける11c が表することも有効である。すなわち、p型ドーパントガスを供給すれば、極めて急峻な濃度変化プロファイルを得ることが可能となる。

図7は、上記の方法により最終的に得られる p型クラッド層 34 の詳細構造を模式的に示すものである。この構造では、複数の δ ドーピング層 34 c が M g $_a$ Z n_{1-a} O型酸化物層 34 a 中に周期的に形成され、その M g $_a$ Z n_{1-a} O型酸化物層 34 a に対し p 型酸化物層 34 b がさらに周期的に形成される、いわば二重周期構造を有してなる。これにより、バックグラウンド電子濃度の低減効果を最大限に引き出すことができ、 p型クラッド層 34 に対する p型導電性の付与を確実に行なうことができるとともに、図1の構造としたときの発光素子の発光効率ひいては輝度の向上に寄与する。

また、図8に示すように、活性層33に対してもp型酸化物層33bを全く同様に形成でき、バックグラウンド電子濃度の低減、ひいては発光効率の向上に寄与する。この場合、活性層33の全体は真性半導体型(i型)の導電特性を有している必要があり、 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物層33aはノンドープとする。

なお、活性層33及びp型クラッド層34を成長させる際は、酸素欠損発生を抑

制するために、反応容器内の圧力を10 Torr以上に保持することが有効である。これにより酸素の離脱が一層抑制され、酸素欠損の少ないMg Zn O層を成長させることができる。特に酸素成分源として N_2 Oを使用する場合、上記の圧力設定により N_2 Oの解離が急激に進行することが防止され、酸素欠損の発生をより効果的に抑制することが可能となる。雰囲気圧力は高ければ高いほど酸素離脱抑制効果は高められるが、760 Torr $(1.01\times10^5$ Pa 又は1 気圧)程度までの圧力でも効果は十分顕著である。例えば、760 Torr以下であれば、反応容器内が常圧又は減圧となるので容器シール構造が比較的簡略なもので済む利点がある。他方、760 Torrを超える圧力を採用する場合は、容器内が加圧となるので内部の気体が漏れ出さないようにやや強固なシール構造を、また、圧力が相当高い場合には耐圧構造等を考慮する必要があるが、酸素離脱抑制効果は一層顕著となる。この場合、圧力の上限は、装置コストと達成できる酸素離脱抑制効果との兼ね合いにより適当な値に定めるべきである(例えば、7600 Torr $(1.01\times10^6$ Pa 又は10 気圧)程度)。

10

15 なお、p型クラッド層34を形成後、以降の層の成長を行わずにp型クラッド層34を酸化性ガス雰囲気中にてアニール処理し、その後活性層33及びn型クラッド層32を気相成長するようにしてもよい。これにより、p型クラッド層34の酸素欠損発生を一層効果的に抑制でき、酸素欠損の少ない高品質のp型クラッド層を得ることができる。また、活性層33の成長後、n型クラッド層32の成長前に、20 該活性層33を同様の酸化性ガス雰囲気中にてアニール処理することもでき、高品質の活性層を同様に得ることができる。アニール処理は、層の成長温度と同程度に設定することができる。この場合、p型クラッド層34あるいは活性層33を所定の温度で成長後、その温度をキープしたまま原料ガスの供給を停止し、代わって酸化性ガスを反応容器内に導入すれば、アニール処理を極めて簡単に行なうことができる。なお、酸化性ガスはO2のほか、N2O、NO、NO2、CO、H2Oなどを

採用できる。

図2に戻り、以上のようにして成長が終了すれば、工程2に示すように、裏面電極15及び金属反射層22を予め形成したSi基板を、p型クラッド層34の主裏面に重ね合わせて密着させ、さらに適当な温度で熱処理することにより貼り合わせを行なう。他方、n型低抵抗層35から、サファイア基板10をバッファ層11とともに除去し、その除去面にボンディングパッド9を蒸着等により形成し、さらに電極ワイヤ47をボンディングすれば、図1に示す発光素子1が得られる。

なお、以上説明した製造方法では、各層の成長をMOVPE法にて行ったが、MB E法を採用することも可能である。例えばp型酸化物層としてLiO層を形成した 10 りあるいはp型ドーパントとしてLiを使用する場合は、固体Liをp型酸化物形 成原料あるいはドーピング源として用いることも可能である。

請求の範囲

1. 各々 $Mg_aZn_{1-a}O$ (ただし、 $0 \le a \le 1$) 型酸化物により構成される p型クラッド層、活性層及びn型クラッド層がこの順序で積層されたダブルヘテロ 構造により発光層部が形成され、前記n型クラッド層側が光取出面として使用されるとともに、該n型クラッド層の光取出面側の主表面に、 $Mg_aZn_{1-a}O$ (ただし、 $0 \le a \le 1$) 型酸化物により構成され、かつ前記n型クラッド層よりもn型ドーパントの添加量が多いn型低抵抗層が設けられてなることを特徴とする発光素子。

5

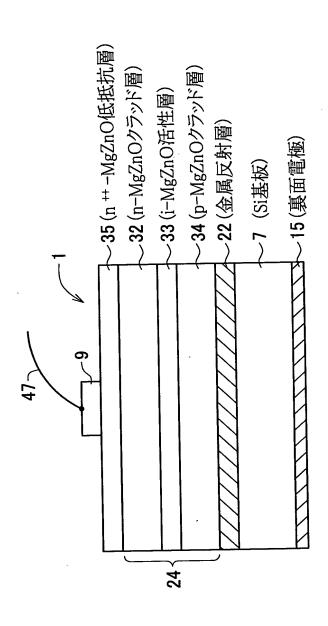
- 2. 前記n型低抵抗層の主表面の一部を覆う形で金属製のボンディングパッド 10 が設けられてなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の発光素子。
 - 3. 前記 n 型低抵抗層の有効 n 型キャリア濃度が $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載の発光素子。
- 4. 前記 n 型低抵抗層の n 型ドーパント濃度が $1 \times 10^{17} / \mathrm{cm}^3$ 以上 1×1 15 $0^{20} / \mathrm{cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第 3 項記載の発光素子。
 - 5. 前記n型低抵抗層は、n型ドーパントがB、A1、Ga及びInの1種又は2種以上であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか1項に記載の発光素子。
- 6. 前記n型低抵抗層はMOVPE法により、成長段階にTn型ドーパントを 20 含有した $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物層として成長されたものであることを特徴とす る請求の範囲第 1 項ないし第 5 項のいずれか 1 項に記載の発光素子。
 - 7. 前記n型低抵抗層は、最終的なn型ドーパント濃度よりも低いn型ドーパント濃度を有する $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物層の形で気相成長後、該層の主表面からn型ドーパントを追加拡散して形成されたものであることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか1項に記載の発光素子。

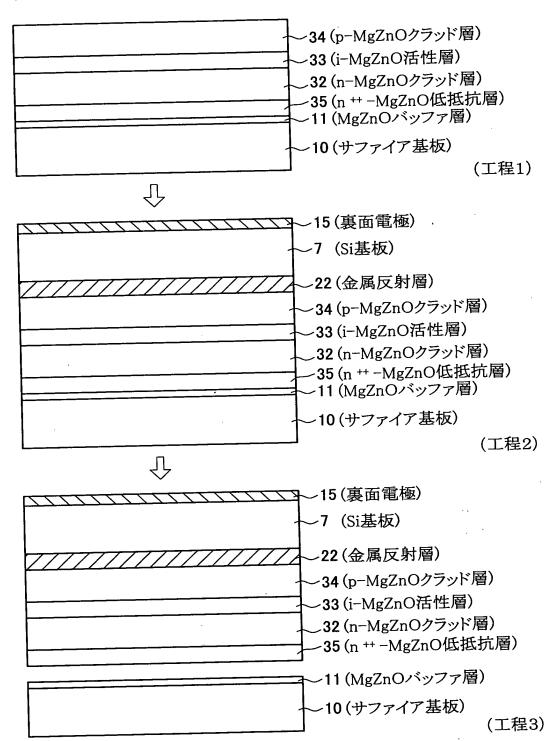
8. 請求の範囲第1項ないし第7項のいずれか1項に記載の発光素子の製造方法であって、各々 $Mg_aZn_{1-a}O$ (ただし、 $0 \le a \le 1$)型酸化物により構成されるp型クラッド層、活性層及びn型クラッド層をこの順序で気相成長することにより、ダブルヘテロ構造を有する発光層部を形成する際に、前記<math>p型クラッド層を形成後、酸化性ガス雰囲気中にてアニール処理し、その後前記活性層及び前記n型クラッド層を気相成長することを特徴とする発光素子の製造方法。

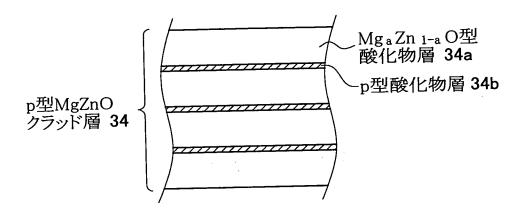
要 約 書

発光素子1は、各々Mg a Z n $_{1-a}$ O(ただし、0 \le a \le 1)型酸化物により構成されるp型クラッド層 3 4、活性層 3 3及びn型クラッド層 3 2がこの順序で積層されたダブルヘテロ構造により発光層部 2 4が形成され、n型クラッド層 3 2 側が光取出面として使用される。また、該n型クラッド層 3 2 の光取出面側の主表面に、Mg a Z n $_{1-a}$ O型酸化物により構成され、かつn型クラッド層 3 2 よりもn型ドーパントの添加量が多いn型低抵抗層 3 5 が設けられてなる。これにより、Mg a Z n $_{1-a}$ O型酸化物からなる発光層部と、その光取出面側に配置された高導電率のMg Z n O系化合物半導体層とを有する、光取出効率に優れたMg a Z n $_{1-a}$ O型酸化物系の発光素子を提供する。

5







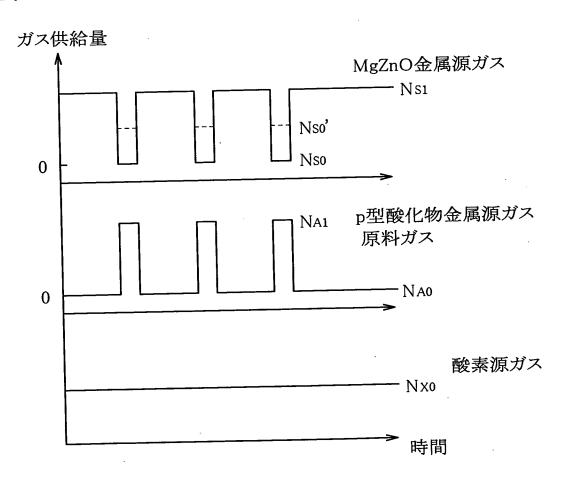


図5

